

Исходя из полученных значений ($\Delta E^i < 50$ кДж/моль) следует, что именно диффузионные процессы лимитируют скорость сорбции, а не процессы химического взаимодействия.

Согласно теории активированного комплекса (ТАК) с помощью уравнений Аррениуса и Вант-Гоффа были рассчитаны термодинамические характеристики процесса активации. Уравнение активации имеет вид: $\ln(k^\# / T) = -3545T^{-1} - 0,98$ (где $k^\#$ – константа скорости реакции в ТАК). Из него графически была определена энергия активации $\Delta E^\# = 29,47$ кДж/моль. Дальнейшими расчетами установлены: энтропия активации $\Delta S^\# = 154,57$ Дж/моль·К; энтальпия активации $\Delta H^\# = 26,93$ кДж/моль; энергия Гиббса ($-\Delta G^\#$) = 26,93 кДж/моль.

При сорбции ионов никеля на смоле Lewatit TP 207 выявлено невысокое значение энергии активации ($E_a < 30$ кДж/моль), типичное для диффузионных механизмов. Положительное значение изменения энтальпии активации $\Delta H^\#$ свидетельствует об эндотермическом характере сорбции, а положительная величина изменения энтропии активации $\Delta S^\#$ – о разрушении гидратных оболочек ионов никеля. Изменение энергии активации Гиббса ($-\Delta G^\#$) составляет ~ 20 кДж/моль и не связано с различием констант скорости процесса сорбции для моделей псевдопервого и псевдовторого порядков.

УДК 669.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВИТЕЛЬНО-СУЛЬФИДИРУЮЩЕГО ОБЕДНЕНИЯ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИНК

В.И. Каряев¹, А.А. Комков, А.В. Кузнецов, И.П. Плотников

(¹ НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия, vlkaryayev@gmail.com)

Одной из важнейших задач современного металлургического производства является повышение комплексности использования сырья за счет повышения извлечения основных и сопутствующих ценных компонентов.

В пирометаллургии медного сульфидного сырья широкое использование автогенных процессов с производством богатых штейнов привело к резкому росту содержания в шлаках меди и необходимости, по этой причине, дополнительной обеднительной обработки шлаков, что в большинстве случаев позволяет обеспечить достаточно высокое суммарное извлечение меди в целевой продукт. В то же время, извлечению сопутствующих элементов не всегда уделяется должное внимание. Например, одним из частых сопутствующих элементов в медных сульфидных концентратах является цинк, содержание которого в медеплавильных шлаках нередко достигает 4-5 %. Учитывая объемы получающихся шлаков, общее количество цинка в шлаках среднего по производительности завода может достигать десятков тыс. т в год. В настоящее время, практически весь этот цинк теряется со шлаками,

в том числе, и после их обеднения по меди, поскольку, используемые в промышленности технологии обеднения медеплавильных шлаков - флотационное или электропечное обеднение (а тем более, отстаивание), не позволяют выделять из шлаков цинк.

Одним из перспективных способов обеднения шлаков, обеспечивающий не только эффективное извлечение меди, но и цинка, в целевые продукты является барботажное восстановительное или восстановительно-сульфидирующее обеднение, например, в печи Ванюкова. Возможности извлечения меди и цинка из медеплавильных шлаков при восстановительно-сульфидирующей их обработки в условиях барботажа в лабораторных условиях изучались в настоящей работе.

В качестве исходного материала использовался промышленный шлак от плавки медных сульфидных концентратов следующего состава: Cu ~1,1 %; Zn ~2,3 %; Fe ~42,1 %; CaO~1,9 %; SiO₂ ~27,9 %.

Для исследований была разработана и отлажена методика, имитирующая (насколько это возможно в лабораторных условиях) условия непрерывного процесса обеднения шлаков в печи Ванюкова - имитировалась непрерывная подача сульфидизатора в восстановленный шлак в условиях барботажа шлакового расплава. В качестве твердого восстановителя использовался графит, в качестве сульфидизатора медный сульфидный концентрат с содержанием меди 17 %. Все эксперименты проводились при температуре 1325 °С, с продувкой шлака аргоном с расходом 5 мл/с при длительности барботажной обработки 25 минут. Удельный расход дутья (и получающихся отходящих газов) на единицу массы шлака составил около 120 мл. на 1 г шлака, или 120 м³ на 1 т шлака, что сопоставимо с оценкой удельного расхода отходящих газов на 1 т шлака в печи ПВ для обеднения шлаков.

Некоторые основные результаты экспериментов с варьированием расхода восстановителя при постоянном расходе сульфидизатора (10 % от массы исходного шлака) приводятся на рис. 1. При изменении расхода восстановителя (при прочих равных условиях) закономерно наблюдается рост извлечения цинка, достигающий значений выше 80 % уже при расходе восстановителя 3 % от массы загружаемого шлака, что обеспечивает снижение содержания цинка в шлаке до уровня 0,15 % и ниже. Заметное снижение содержания меди в шлаке (рост извлечения меди) по мере увеличения загрузки восстановителя наблюдается до расхода графита около 3 % от массы шлака. Дальнейшее увеличение расхода графита несущественно влияет на извлечение меди из шлаков.

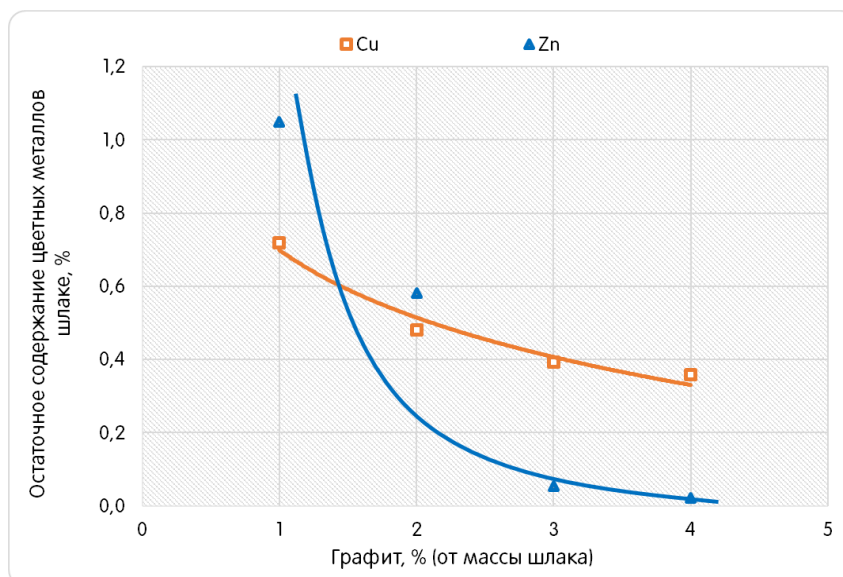


Рис.1. Остаточное содержание меди и цинка в отвальных шлаках в условиях изменения расхода восстановителя

Некоторые основные результаты экспериментов с варьированием расхода сульфидизатора при постоянном расходе твердого восстановителя (3 % от массы обедняемого шлака) приводятся на рис. 2.

При повышении расхода сульфидизатора (при прочих равных условиях) фиксируется закономерный рост извлечения меди. Извлечение цинка находится на стабильно высоком уровне. Высокое извлечение меди при высоких расходах сульфидизатора обеспечивается, как за счет снижения растворенного содержания меди в шлаке при контакте с бедным штейном в восстановительных условиях, так и за счет снижения механических потерь за счет более благоприятных условий коалесценции мелких капель в присутствии большего объема сульфидной извлекающей фазы.

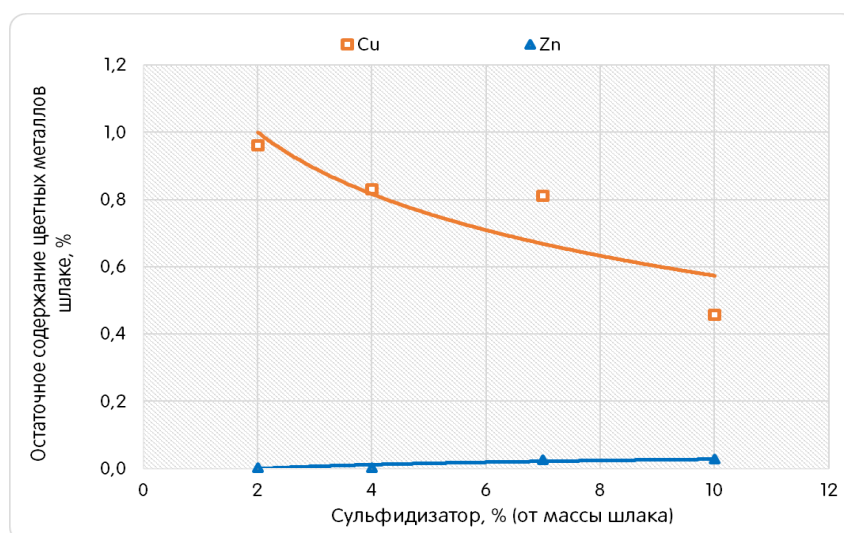


Рис.1. Остаточное содержание меди и цинка в отвальных шлаках в условиях изменения расхода восстановителя

Проведенные исследования показали, что восстановительно-сульфидирующая обработка шлака позволяет достичь достаточно высоких показателей по извлечению не только меди из шлаков, но и сопутствующих ценных компонентов, таких как цинк, что может послужить весомым аргументом при выборе технологии обеднения шлаков с учетом объема и стоимости извлекаемого цинка.

УДК 669-1

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПАВ НА КАЧЕСТВО КАТОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИИ МЕДИ

А.А. Кийко¹, О.Б. Колмачихина²

(¹ УРФУ, г.Екатеринбург, Россия, artemkiiko@mail.ru; ² УРФУ, г.Екатеринбург, Россия, o.b.kolmachikhina@urfu.ru)

Ключевые слова: КАТОДНАЯ МЕДЬ, ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ, ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА, КОЛЛОИДНЫЙ РЕЖИМ, ДОБАВКИ В ЭЛЕКТРОЛИТ

Реферат. Целью электролитического рафинирования является очистка меди от примесей путем электролитического растворения загрязненной примесями анодной меди (анодный процесс) с последующим электроосаждением меди на катоде (катодный процесс). Для улучшения качества катодного осадка в электролит добавляют различные ПАВ. В работе рассмотрели влияние добавки Магнафлока на качество катодной меди. Установили, что добавление Магнафлока, как «улучшающей добавки», способствует образованию ровного мелкозернистого осадка на поверхности катода.

Медь выделяется на катодах в виде прочного осадка. Осадок хорошего качества должен иметь достаточно гладкую поверхность и плотную мелкокристаллическую структуру с характерной вертикальной штриховатостью, цвет осадка должен быть бледно-розовый с шелковистым оттенком. Равномерность роста осадка со временем нарушается, на поверхности появляются неровности, выступы, шишкообразные наросты [1].

Чем лучше качество катодного осадка, плотнее его структура и глаже поверхность, тем он чище, меньше им захвачено шлама и электролита и совершеннее его отмывка. При электролитическом рафинировании меди используются поверхностно-активные вещества (ПАВ), регулирующие формирование структуры кристаллического осадка меди. Присутствие их в электролите обеспечивает при высокой плотности тока получение мелкодисперсных осадков с ровной гладкой поверхностью и плотной упаковкой кристаллической решетки[2].Эффективность действия добавок ПАВ при различных режимах